PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

56-157468

(43) Date of publication of application: 04.12.1981

(51)Int.CI.

CO9D 11/00

(21)Application number: 55-059603

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

06.05.1980

(72)Inventor: MATSUFUJI YOJI

SAKAEDA TAKESHI YANO YASUHIRO OOTA NORIYA

HARUTA MASAHIRO

(54) RECORDING SOLUTION

(57) Abstract:

PURPOSE: An inkjet recording ink with excellent jet and shelf stability, clarity, water resistance, etc., prepared by dispersing a fine pigment particle in an aqueous dispersion medium, a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer being in a specified range.

CONSTITUTION: A recording soln. is prepared by dispersing a fine pigment particle (all org. and inorg. pigments are usable) in an aqueous dispersion medium prepared by use of a polymer (e.g., a styrene-maleic acid copolymer) of MW 1,000W100,000, having both hydrophilic and hydrophobic structure portions as the first component and an aqueous liquid (e.g., a liquid mixture of water and diethylene glycol) as the second component. Where a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer is defined to range 1:2W1:150, resulting in good dispersion stability and good driving frequency responsiveness during jet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

昭56-157468

⑤ Int. Cl.³C 09 D 11/00

識別記号 101 庁内整理番号 7455-4 J 砂公開 昭和56年(1981)12月4日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

砂記録液

②特 願 昭55-59603

②出 願昭55(1980)5月6日

仰発 明 者 松藤洋治

東京都太田区下丸子3丁目30番 2号キャノン株式会社内

⑦発 明 者 栄田毅

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キヤノン株式会社内

⑫発 明 者 矢野泰弘

東京都大田区下丸子3丁目30番

2 号キヤノン株式会社内

⑫発 明 者 太田徳也

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キヤノン株式会社内

⑩発 明 者 春田昌宏

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キヤノン株式会社内

⑪出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

個代 理 人 弁理士 丸島儀一

明細書の浄書(内容に変更なし) 明 細 書

1. 発明の名称

記録液

2. 特許請求の範囲

親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体を含む水性分散媒中に類料微粒子を分散して成り、被記録材に記録を為す為の記録液において、該類料の分子量と該重合体の平均分子量との比が1:2から1:150の範囲にあることを特徴とする記録液。

3. 発明の詳細な説明

・本発明は記録液、とりわけ記録ヘッドの吐出オリフィスから吐出させ液滴として飛翔させて記録をおこなりいわゆるインクジェット記録のための記録液に関する。更に詳しくは、高分子分散剤によつて類料を分散させた記録液に関する。

現在知られる各種記録方式の中でも、 記録時に駆音の発生がほとんどない ノンインパクト記

録方式であつて、且つ、高速記録が可能であり、 しかも普通紙に特別の定着処理を必要とせずに 記録の行なえる所謂インクジェット記録法はいる 極めて有用な記録方式であると認めてれた。 インクジェット記録法に就いては、これを インクガ式が提案され、改良が加えられて 係々な方式が提案され、現在もなお、実用化 の努力が続けられているものもある。

とのインクジェット記録法は、インクと称される記録用液体の小液滴(droplet)を種々の作用原理で飛翔させ、それを紙等の被記録部材に付着させて記録を行なりものである。

これに適用するインクは基本的に染料とその 溶媒とから組成されるものであり、そのインク 物性は前記染料固有の性質に左右されるところ が大である。従つて、従来、主として水溶性の 染料を含むインクを用いたインク 画像が、水溶 性染料の物性に左右されて、その耐水性、耐光 性に於て劣つたものとなると言う欠点があつた。

特開昭56-157468(2)

にも拘らず、インクジェット記録方法に就いては、用いるインクに対して、吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフイスの形状と材質、吐出オリフイス径等)にマンチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有していること、長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さないこと、被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速

本発明は、前述した従来技術の欠点を除き、 吐出安定性、長期保水性、 配着性、 画像足 成本 選度、 鮮明度、 耐光性を同時に満足し、 更には臭気、 毒性がなく引火性等の安全性に 優れた実用性の高いインクを用いて行なうインク れた実ト記録を提供することを目的といてある。更には駆動周波数応答性に優れ、的と 速記録に適した記録液を提供することを目的と したものである。

而して、斯かる本発明の記録液に於ては、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する 重合体を含む水性分散媒中に類料微粒子を分散 して成り、該類料の分子量と該重合体の平均分 子量との比が1:2か51:150の範囲にある ことを特徴としている。

ことで、 本発明の 顔料系インク に就いて詳細 に説明する。

そとで、斯かる分散媒の第1成分として、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する 宣合体(・・・分散剤)を用い、その第2成分 として水性液体を使用する方法がある。との分 散媒は、約1~20 cps の粘度範囲に於て、極 めて安定に前記顔料粒子を分散させ得る。

上記の重合体に更に例えばアクリロニトリル、 酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、 N ーメ チロール(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、 塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチル アクリレート、グリンジルメタクリレート、ヒ

特開昭56-157468(3)

ドロキシブダピルメタクリレート、等のモノマ 一が共重合されていてもよい。とれらの高分子 分散剤の幾つかは市版されており又公知の重合 方法により容易に合成できる。ところで、この 重合体を第2成分である水性液体に可溶化する かコロイド状に分散させる目的で重合体の塩を 形成することが必要である。上記重合体と塩を 形成する相手としては、アルカリ金属である Na、Kの他、モノー、ジー或はトリー(メチル アルミ)、モノー、ジー、或はトリー、(エチ ルアルミ)等の脂肪族アミン、モノー、ジー、 並はトリー(エタノールアミン);モノー、ジ 一、或はトリー(プロパノールアミン)、メチ ルエタノールアミン、 ジメチルエタノールアミ ン等のアルコールアミンや、モルホリン、N-メチルモルホリン等がある。

そして、上記重合体に於ては、親水性構造部 分となるモノマー単位の比率が特に重要である。 つまり、カルポキシル基、スルホン酸基、或は 硫酸エステル基等の親水性構造部分となるモノ

とこにおいて本発明者は種々実験の結果、顔料の分子量Wと該重合体の平均分子量Wとの比W/W。と分散液の安定性及び駆動周波数応答性との間に密接な関連性があることを見出した。 すなわち、顔料と重合体の分子量を変えた種々の分散液を調製して検討をおこなつたところ、

上記の比Wi/Wi の値がほぼ 1/2 から 1/150 の範囲にあるとき分散液の安定性と吐出に於ける駆動周波数応答性が良好でありこれをはずれるに従つて駆動周波数応答性が減少する傾向のあるとを明らかにし、本発明をなすに至つた。

本発明で用いるインクに於て、上記重合体の使用量は、顔料 100 重量部当り、略々、5~300 重量部、更に好ましくは、略々、10~150 重量部の範囲とされる。斯かる範囲の上限を超えるとインクの色濃度が低下したり、インクの粘度が適正値に保たれなくなると言つた不都合がある。又、下記下限を下まわるときには、顔料粒子の分散安定性が不良になる。

本発明の記録液を組成する水性液体成分としては、水或いは水と水溶性有機溶剤が挙げられる。水溶性有機剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ロープロピルアルコール、iso ープ・ルアルコール、tertープ・ルアルコール、iso ープ・ルアルコール、

フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリ ルアルコール等のアルコール類;アセトン、メ チルエチルケトン、ジアセトンアルコール等の ケトン又はケトアルコール類;モノエタノール アミン、ジェタノールアミン、トリエタノール アミン等のアルカノールアミン類;ジメチルホ ルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド 類:テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー テル類、酢酸エチル、安息香酸メチル、乳酸エ チル、エチレンカーポネート、プロピレンカー ポネート等のエステル類、エチレングリコール、 ジエチレングリコール、トリエチレングリコー ル、プロピレングリコール、テトラエチレング リコール、ポリエチレングリコール、グリセリ ン、126-ヘキサントリオール、チオジグリ コール等の多価アルコール類;エチレングリコ ールモノメチル(或はエチル)エーテル、ジエ チレングリコールモノメチル(或いはエチル) エーテル、プロピレングリコールモノメチル (或いはエチル)エーテル、トリエチレングリ

コールモノメチル(或いはエチル)エーテル、 ジエチレングリコールジメチル(或いはエチル) エーテル等のアルキレングリコールから誘導された低級アルキルモノ或いはジエーテル類; ピロリドン、 N - メチルー 2 - ピロリドン、1、3 - ジメチルー 2 - イミダゾリジノン、モルホリン等の含窒環状化合物等を挙げるととができる。

これらの多くの溶剤の中でも、記録液に対して要求される種々の特性の改良の為には、好ましくは多価アルコール類、より好ましくはジーチレングリコール等の多価アルコール類が挙げられる。これらの成分の含有量は、記録液全重量に対して、重量パーセントで、一般には10~70%、そして物性値の温度依存性を小さされる。

又、この時の水の含有量は、記録液全重量に 対して、重量パーセントで、5~90%、より 好ましくは10~70%、更に好ましくは20

て組成され、その調製には、各種の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、それをボールミル、ロールミル、スピードラインミル、ホモミキサー、サンドグランダー等を用いて混合摩砕する方法を採用する。

尚、顔料の分散工程は、できるだけ顔料が高 譲度の状態に於て行ない、分散処理の後、これ を水性液体で希釈して、インクの粘度は、最終 的に約1~15 cps、好ましくは約2~10 cpsに調整される。

さの様にして、調製した記録液は、低粘度域 に於て、長期間保存した場合にも、 顔料粒子が 凝集したり、沈降することがない。

そして、との記録液は、

(1) 広範囲の記録液吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフイスの形状と材質、吐出オリフイス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有しており、特に高い駆動周波数に対する応答性に優れている。

~ 7 0 % の範囲内とされることご好ましい。

又、本発明の記録液には上記の必須成分のほかに、従来公知の各種添加剤、例えば、界面活性剤、塩類、合成及び天然樹脂、各種染料等を併用することもできる。

本発明の記録液は、叙上の各成分を主体にし

- (2) 長期保存に対して安定でインクジェット装 置の目詰まりを起さない。
- (3) 微記録材(紙、フイルム等)に対して定着 が速く且つ確実であつて、しかもドットの周 辺が滑らかでにじみがない。
- 4. 形成された画像の色調が鮮明で濃度が高い。
- (5) 形成された画像の耐水性、耐象性が優れている。
- (6) 記録液周辺材料(収容器、連結チューブ、シール材等)を侵さない。
- (7) 臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に 優れたものである等の諸特性を備えている。 ここで実施例を示して本発明を更に詳説する 実施例1

スチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約1500、商品名SMAレジン1440H、アルコケミカル製)6部、トリニタノールアミン2部、水60部、エチレングリコール25部、フタロジアニンブルー(分子量560)7部を加え、ボールミルで48時間分散し、無料分散液を得た

(顔料の分子量と重合体の平均分子量の比 W, /W, = 1/2.7)。分散しえなかつた粗粒子を超速心分離機にかけて除き、インクジェット用記録液を得た。該記録液を用いて、ピェン振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録へッド(吐出オリフィス径50 μ・ピェン振動子駆動電圧60 V、周波数20 KHz)を有する記録装置により、印字特性の検討を行なつた。

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス径投作体35μ、発熱抵抗値150Ω、駆動電圧30V、周波数5 KHz)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なつた。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性、耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに安定性が良好であつた。また記録液は長期保存しても類料粒子の炭集や沈降を起さず、安定な吐出がおこなわれた。

10部にジェチレングリコールモノエチルエーテル20部、水64部、ボルドー5B(分子量270)6部を加え、ボールミルで48時間分散して分散液を得た(W₁/W₂ = 1/7.4)。粗粒子を除いたのち実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

実施例5

エチルアクリレートーアクリル酸共重合体 (分子量約 5000) 5 部に水 4 0 部、エチレングリコール 4 5 部、ピラゾロンレッドB (分子量 738) 1 0 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W₁/W₂ = 1/6.8)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例 6

スチレンーオクチルアクリレートーイタコン 酸モノエチルエステル共重合体(分子量約 8000)5部にトリエタノールアミン1部、水

実施例2

ジイソプチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約10000)6部にモルホリン10部、ジエチレングリコール17部、水60部、アントアントロンオレンジ(分子量456)7部を加えポールミルで48時間分散し、分散液を得た(W./Wz=1/22)。粗粒子を除いた後、実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様すぐれた結果を得た。

実施例3

縮合ナフタリンスルホン酸塩(分子量約 1200、商品名デモール N、花王アトラス㈱製) 5 部にエタノールアミン 1 部、グリセリン 2 0 部、水 7 4 部、バラレッド(分子量 265) 5 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散し、分散液を得た(W./W. = 1/45)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例 4

ポリアクリル酸アンモニウム(分子量約2000)

5 9 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテル 2 5 部、ベンジジンイエローG(分子放720)1 0 部を加えポールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W./W. = 1/11)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

ととで、重合体(分散剤)の合成例及び実施 例 を 示して本発明を更に詳説する。

分散剤合成例(部数は重量部)

例 2. 例 1.と同様のフラスコにメチルメタアク

(分子量;約8万)

リレート 8 部、 スチレン 5 部、 イタコン酸 1 5 部、 ベンゾイルパーオキサイド 1 部、 ラ ウリルメルカプタン 1 部、 ジアセトンアル ール 5 0 部、 エチレングリコール 2 0 部を仕 込み窒素ガスを通しながら 6 時間重合した。 得られた重合体の分子量は約 3 万であつた。 以下例 2 と同様の方法で下記の原料から重合体 を得た。

- N	V) 2 2 1-3.4x 0 3 12 C 1 18 0 28 11 2		_	_	٠,
を得り	[†] € c				
例 3.	(スチレン	1	0	部	
	アクリロニトリル	•	5	*	
	ステレン アクリロニトリル メタクリル酸 ヒドロキシエチルメタアクリレート アゾピスイソプチロニトリル	1	0	#	
	ヒドロキシエテルメタアクリレート		5	#	
	アンピスインプチロニトリル		1	#	
	エチレングリコールモノメチルエーテル プタ ノ ー ル	1	9	*	
	プタノール	5	0	"	
	(分子量:約1	万	5	7)
	•				

	特開昭56-15:	74!	8 8	(6)
例 4. [ピニルナフタレン	1	0	湆	
	ジメチルアミノメタアクリレート		5	#	
	ピニルナフタレン ジメチルアミノメタアクリレート 無水マレイン酸 ・・メチルエチルケトンパーオキサイド イソプロピルアルコール トリエタノールアミン	1	0	#	
1	ノチルエチルケトンパーオキサイト		1	"	
	イソプロピルアルコール	6	0	#	
	トリエタノールアミン	1	4	#	
	(分子量;	約	2	万)
例 5.	スチレン	1	0	倍	
]	スチレン 無水マレイン酸	1	0	"	
	ジエタノールアミン		2	#	
4	アゾビスイソブチロニトリル		1	#	
	エチルアクリレート		5	#	
	エチルカルピトール	2			
\ \	エチレングリコールモノメチルエーテル	5	0	#	
	(分子量:	約	3	万)
例 6.	スチレン		5	部	
	イテレン イタコン酸モノエチルエステル メ タ ア ク リ ル 酸 2ーエチルヘキシルメタクリレート		5	*	
	メタアクリル酸	1	0	#	
1	2 ーエチルヘキシルメタクリレート	1	0	#	

実施例?

合成例1で得た重合液 2 0 部にジメチルア フィタノール 1 部、水 5 0 部にジメテルクリール 2 0 部、 ステレング子量 で 2 0 部に アクテーク 3 部で アクテーク 3 部の 2 で 2 で 3 の 1 で 3 部の 2 で 3 で 3 で 3 で 4 KHz)を有する記録 世により、 印字特性の 検討を行なった。

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス 径35μ、発熱抵抗体抵抗値 150Ω、駆動電圧 30V、 周波数 2 KHz)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なつた。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性・耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに定着性が良好であつた。 また記録被は長期間保存しても類料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおこなえた.

合成例 2 で得た重合液 2 0 部にモルホリン 1 部、水 6 0 部、アントアントロンオレンジ(分子量 456) 7 部を加えポールミルで 4 8 時間分散し、分散液を得た($W_1/W_1=1/66$)。 粗分子を除いた後、実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例9

合成例 3 で得た重合液 2 5 部にエタノールアミン 1 部、水 2 5 部、バラレッド (分子量 265) 5 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散し、分散液を得た ($W_1/W_2=1/57$)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、

特開昭56-157468(7)

実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

実施例10

合成例 4 で得た重合液 2 0 部にジェチレングリコールモノエチルエーテル 1 0 部、水 4 0 部、ボルドー 5 B (分子量 270) 6 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た($W_1/W_2=\frac{1}{74}$)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例11

合成例 5 で得た重合液 1 5 部に水 4 0 部、ビラゾロンレッド B (分子量 738)を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た ($W_1/W_2=\frac{1}{41}$)。 根粒子を除いたのち実施例 1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例12

合成例 6 で得た重合液 1 5 部にトリエタノー ルアミン 1 部、水 4 5 部、エチレングリコール モノエチルエーテル 1 5 部、ペンジンイエロ

手 続 補 正 書 (方式)

昭和55年8月17日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

- 事件の表示
 昭和55年特許顯 第59603号
- 発明の名称
 記録液
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (100) キャノン株式会社

代表者 賀来龍三郎

4. 代理人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30~2~ キャノン株式会社内(電話758-2111)

氏 名 (6987) 弁理士 丸 島 儀 一

-G (分子量 720) 5 部を加えポールミルで 48 液 時間分散して分散を得た ($W_1/W_1=\frac{1}{111}$)。 粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

出願人 キャノン株式会社 代理人 丸 島 儀 一

- 5. 補正命令の日付昭和55年7月29日 (発送日)
 - 6. 補正の対象 明細書の全文
 - 7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)、 別紙のとおり。